

①-01

PAT-NO: JP408059911A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08059911 A
TITLE: RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: March 5, 1996

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MIYATA, MINORU
NEGI, TAICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
KURARAY CO LTD N/A

APPL-NO: JP06197104
APPL-DATE: August 23, 1994

INT-CL (IPC): C08L023/08, C08L063/00 , C08G059/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a resin composition excellent in gas barrier properties under high humidity, hot-water resistance, drawability and softness and free from whitening after retort cooking when used as a material for a retort container.

CONSTITUTION: This resin composition is composed of (A) a saponification product of an ethylene-vinyl acetate copolymer, having ethylene content of 20-65mol.% and saponification degree of ≥ 90 mol.% in terms of the vinyl acetate component and (B) a polymer obtained by reacting (A) a polyolefin-based resin containing an epoxy group with (b) a polyamide having a polymerization degree of 80-1000. Further, the compounding weight ratio of (A):(B) is (99.8-50):(0.2- -50).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1996-184964

DERWENT-WEEK: 200302

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. used for wrapping food, drugs and pesticides - comprises saponified prod. of EVA copolymer and polymer obtd. from polyamide and epoxy gp. contg. polyolefin resin

PRIORITY-DATA: 1994JP-0197104 (August 23, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 3357190 B2	December 16, 2002	N/A 006
C08L 023/26		
JP 08059911 A	March 5, 1996	N/A 007
C08L 023/08		

INT-CL (IPC): B32B027/28, B65D081/24, C08G059/14, C08J005/18, C08L023/08, C08L023/26, C08L051/06, C08L063/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08059911A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. comprises (A) saponified EVA copolymer with an ethylene content of 20-65 mol.% and vinyl acetate saponification deg. of 90% and (B) polymer obtd. by polymerising (a) epoxy gp.-contg. polyolefin resin and (b) polyamide with polymerisation deg. of 80-1000. The wt. ratio of (A):(B) = 99.8-50:0.2-50.

The resin compsn. pref. comprises (A), (B) and (C) a polyolefin at a wt. ratio of 50-99.5:0.1-15:0.4-50.

USE - Films and sheets obtd. from the resin compsn. are useful as wrapping materials for food, drugs, industrial chemicals and pesticides.

ADVANTAGE - Resin compsn. has good gas barrier properties esp. under high humidity conditions, heat resistance, orientation properties and flexibility. Retort containers prepd. from the resin compsn. have no whitening after retorting.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the resin constituent with which it excelled in the gas barrier nature under high humidity, and a hot water resistance, ductility, and flexibility have been improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object is excellent in many properties, such as oxygen interception nature and a mechanical strength, it is used abundantly at various uses, such as a film, a sheet, a container, and fiber. However, since this copolymer saponification object has large hygroscopicity, physical properties, such as the flexibility of molding, change with change of the humidity of the external world, or temperature a lot, or it has the difficulty that the humidity dependency of oxygen interception nature is large, and the oxygen interception nature under highly humid falls especially. Moreover, since the ductility of molding and flexibility run short The present condition is extension nonuniformity's happening, or a pinhole's etc. occurring in processing accompanied by extension of spinning etc., at the time of use of molding, and receiving restrictions in the use as wrapping. To laminate waterproof resins, such as a polyolefine, on for example, an ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object film and a sheet, to prevent the moisture permeation from the external world, or to blend a polyolefine with this saponification **** as this cure, and to perform deck-watertight-luminaire-izing and improvement of ductility and flexibility is tried.

[0003] However, by the former method, when lamination operation becomes indispensable, even if it performs this processing, it is hard to avoid the moisture permeation from the deckle edge section, and sufficient purpose is not attained. Moreover, by the latter method, since the compatibility of a polyolefine and an ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object is bad, the abnormalities in a flow arise at the time of fabrication, and it becomes poor appearance. Moreover, it is not essential solution although the device for eliminating the fault is made by combined use of various additives.

[0004] Moreover, for the cheap top, it excels in a mechanical property, a polyolefine is easy to process it, and since it has good properties, such as excelling also in the outstanding transparency, waterproof steamy permeability, and safe sanitation nature, it is widely used as wrapping, such as food, cosmetics, a toiletries product, and chemicals. However, since permeability, such as oxygen gas and carbon dioxide gas, was large, when these gas invaded, about what receives influence in the quality of contents, it cannot be used or the actual condition was able to use only the ultrashort time.

[0005] In order to improve the permeability-proof of a polyolefine, blending the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object of permeability-proof to a polyolefine is proposed (JP,49-38984,A). However, although the blend weight ratio of a polyolefine must be carried out to 50% of the weight or more to a total weight and the adhesive property with a polyolefine becomes firm in this case in order to raise the adhesive property of this blend object and polyolefine by this method, within blend ****, since the compatibility of a polyolefine and an ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object is bad, the abnormalities in a flow arise at the time of fabrication, and it becomes poor appearance.

[0006] Moreover, in invention given in JP,53-39380,A, it has proposed using the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object 5 - 40 weight sections of the 20% or more of the degrees of ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object 25 - 60 weight sections, and ethylene content % of 70-98 mols, and saponification. [which have a high melt index of 3 times or more from a polyolefine in the polyolefine 100 weight section] However, when blend **** is used for an outer layer, crepe and a wave pattern arise, appearance is spoiled remarkably, and practical use cannot be presented.

[0007] Furthermore, it has proposed using the polyolefine 0.5 which denaturalized with a unsaturated carboxylic acid or its derivative at invention of a publication to a total of 100 weights sections of the polyolefine:ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object 60:40 to 99.1:0.1 more than the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object 0.3 weight section of the 20% or more of the ethylene content degrees of % and saponification of 68-98 mols - 60 weight sections to JP,3-72539,A. However, although the compatibility of this blend object is improved, it cannot be said that it is still enough.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering the resin constituent with which the gas barrier nature under the high humidity of an ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object and a hot water resistance, ductility, and flexibility have been improved.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by offering an ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object (A) (it being called Following EVOH) or the resin constituent which blended with EVOH (A) the polymer (B) which made the polyamide of polymerization degree 80-1000 react to an epoxy-group content polyolefine system resin at a polyolefine (C).

[0010] EVOH (A) said to this invention saponifies the vinyl acetate component in the copolymer of ethylene and vinyl acetate, and it is important for it the ethylene content 20 - that it is [65 mol] the 90% or more of the degrees of saponification of a % and vinyl acetate component. The suitable range of ethylene content is 20-60-mol %, and is 20-50-mol % still more suitably. Moreover, the suitable range of the degree of saponification is 99% or more. Moreover, melt-flow-index (MI) { 190 degree C of EVOH (A), Measurement: under 2160g load, however the thing to which the melting point exceeds near 190 degree C or 190 degrees C Under 2160g load, two or more temperature beyond the melting point -- measuring -- a piece -- a logarithm -- a graph -- the inverse number of absolute temperature -- a horizontal axis -- value } which plotted the melt index (logarithm) as a horizontal axis, and was extrapolated at 190 degrees C -- 0.1g / 10 minutes or more -- suitable -- 0.5g / 10 minutes or more -- it is -- moreover, 100g / 10 minutes or less -- suitable -- 50 -- they are 30g / 10 minutes or less the optimal g/10 or less minute

[0011] You may be denaturalizing EVOH (A) said to this invention by the copolymerization monomer of the range not more than 5 mol %. as this monomer for denaturation A propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, An acrylic ester, a methacrylic ester, a maleic acid, a fumaric acid, An itaconic acid, a higher-fatty-acid vinyl ester, alkyl vinyl ether, N-(2-dimethylaminoethyl) methacrylamide or the 4th class ghost of those, N-vinyl imidazole or its 4th class ghost, N vinylpyrrolidone, N, and N-butoxy methylacrylamide, vinyltrimetoxysilane, vinyl methyl dimethoxysilane, a vinyl dimethyl methoxy silane, etc. can be illustrated.

[0012] In this invention, a polymer (B) is a polymer which made the polyamide (b) of polymerization degree 80-1000 react to an epoxy-group content polyolefine system resin (a), and is a graft polymer especially suitably. This polymer, especially a graft polymer are manufactured by mixing a polyamide in the state of melting to the denaturation olefin system polymer which uses initiators, such as peroxide, heat, light, and an ionizing radiation, for example, for a polyolefine system resin, is made to carry out the graft polymerization of the epoxy-group content ethylenic unsaturated monomer to it, and is obtained. In the case of this reaction, a Brabender, a bus blender, a monopodium screw extruder, WENA, a fly dealer type biaxial extruder, etc. are used. as the polymerization degree of the polyolefine system resin to be used -- 350-45000 -- about 500 to 10000 thing is chosen preferably As-MI (230 -- degrees C, a load it is the same as that of 2160g and the following) of a polyolefine system resin, 0.1-

50g / about 10 minutes are practical.

[0013] As an epoxy-group content ethylenic unsaturated monomer, the glycidyl ether of glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, allyl glycidyl ether, vinyl glycidyl ether, hydroxyalkyl acrylate, or hydroxyl methacrylate etc. is mentioned, for example. the amount of denaturation -- a weight per epoxy equivalent -- 700-10000 -- it is 1000-5000 more suitably Here, it is expressed with more than a weight per epoxy equivalent in g of the resin which carries out 1g equivalent content of the epoxy group. When thickening is intense at less than 700, and a weight per epoxy equivalent causes gelling, or produces a fault, such as spoiling a moldability, and it exceeds 10000 on the other hand, probably because compatibility with EVOH is scarce, the transparency of a constituent and a mechanical property are poor and are not desirable.

[0014] Moreover, although ethylene, a propylene, a butylene, etc. are mentioned as an olefin monomer which constitutes a polyolefine system resin and ethylene- α olefin copolymers, such as polyethylene (low density, inside density, high density), an ethylene propylene rubber, and an ethylene-butylene copolymer, an ethylene-acrylic-ester copolymer, an ethylene vinylacetate copolymer, isobutylene isoprene rubber, etc. are further mentioned as an example of an olefin system resin, a low density polyethylene, an ethylene propylene rubber, and an ethylene-acrylic-ester copolymer are used especially suitably. In addition, even if little copolymerization of the above-mentioned polyolefine system resin is carried out in other unsaturation monomers in the range which does not spoil the purpose of this invention, it does not interfere. Moreover, MI of the olefin system polymer which introduced the epoxy group in this invention has desirable 0.1-50g / 10 minutes, and they are 0.5-15g / 10 minutes more suitably.

[0015] It is important for the polyamide used in this invention that they are polymerization degree 80-1000, and they are 100-600 suitably. Moreover, the weight ratio of an epoxy-group content polyolefine system resin (a) and a polyamide (b) is 99.8-60-0.2-40 desirable still more suitably [(a):(b) =99.8-50:0.2-50].

[0016] The polyamide used in this invention is manufactured by the method of common knowledge, such as a polyaddition of a lactam, a polycondensation of an amino carboxylic acid, and a polycondensation of a diamine and a dicarboxylic acid. As the above-mentioned polyamide raw material, concretely An epsilon caprolactam, an ENANTO lactam, The lactams like capryl, a lauryl lactam, alpha-pyrrolidone, and alpha-piperidone 6-aminocaproic acid, a 7-amino oenanthic acid, a 9-amino nonoic acid, omega-amino acid like a 11-amino undecanoic acid, an adipic acid, a glutaric acid, A pimelic acid, a SUPERIN acid, an azelaic acid, a sebacic acid, an undecane dione acid, A dodeca dione acid, a hexa deca dione acid, a hexa decene dione acid, an eicosane dione acid, An eicosa diene dione acid, a diglycolic acid, 2 and 2, a 4-trimethyl adipic acid, A xylylene dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, a terephthalic acid, The dibasic acids like an isophthalic acid, a hexamethylenediamine, a tetramethylenediamine, A nonamethylene diamine, an undecamethylene diamine, a dodeca methylene diamine, The diamines like 2, 2, a 4(or 2, 4, 4)-trimethyl hexamethylenediamine, screw-(4 and 4'-amino cyclohexyl) methane, and a meta-xylylene diamine are mentioned. Moreover, monoamines, such as a lauryl amine and an oleyl amine, can also be suitably used for the purpose of regulation of molecular weight.

[0017] In this invention, by blending said EVOH (A) and polymer (B), it excels under high humidity at gas barrier nature, and a hot water resistance, ductility, and flexibility are improved. the blending ratio of coal of EVOH (A) and a polymer (B) -- (A):(B) =99.8-50:0.2-50 -- it is (A):(B) =90-60:5-40 suitably If there are too many amounts of (A), the gas barrier nature under high humidity, flexibility, etc. will not be improved, but if there are too many amounts of (B) conversely, the gas barrier nature which (A) has will be spoiled.

[0018] A polyolefine (PO) and (C) can also be blended with Above EVOH (A) and a polymer (B) in this invention. Even if it carries out that mixing a polyolefine (C) with EVOH (A) uniformly obtains the Plastic solid which has the property which was usually excellent with difficulty in **** and it blends such a polyolefine component (C) with a bur and this invention at EVOH (A), there is no un-arranging and it can give the outstanding properties (a mechanical property, thermal resistance, heat-sealing

nature, etc.) which a polyolefine component (C) moreover has.

[0019] The resin constituent which consists of EVOH (A), polymer (B), and polyolefine (C) of this invention is excellent in the gas barrier nature under high humidity, and flexibility, it is still better, and various mechanical strengths are also excellent. [of the compatibility of (A), (B) and (C)]

[0020] For (A), in the resin constituent of this invention, (B) is [(C of the blending ratio of coal of (A), (B) and (C))] 4.5 - 35 % of the weight 0.4 to 50% of the weight 0.5 to 10% of the weight 0.1 to 15% of the weight 60 to 95% of the weight preferably 50 to 99.5% of the weight.

[0021] With a polyolefine (C) here High density, inside density, or the polyethylene of low density, The polyethylene which copolymerized alpha olefins, such as vinyl acetate, an acrylic ester or a butene, a hexene, and 4-methyl-1-pentene An ionomer resin, a polypropylene homopolymer, the polypropylene that carried out the graft polymerization of the ethylene, Or the polypropylene which copolymerized alpha olefins, such as ethylene, a butene, a hexene, and 4-methyl-1-pentene, the denaturation polypropylene which blended rubber system polymer, the poly1 butene, the poly4 methyl 1 pentene, etc. are included. For this invention, especially an important thing is a polypropylene resin and, subsequently is a polyethylene system resin.

[0022] the blend method for obtaining the resin constituent of this invention -- special -- a limit -- there is nothing -- (A)- -- (B) or (A)-(B)- -- the method of carrying out the dryblend of the (C), the method of carrying out the dryblend of a polyolefine (C), all of EVOH(s) (A), the method of blending beforehand in part, or the trituration object of each resin for (B), the method of carrying out blend pelletizing of the above-mentioned constituent

[0023] As a combination means of each component for obtaining the resin constituent of this invention, a ribbon blender, a high-speed-mixer kneader, a roll mill, an extruder, an in TEISHIBU mixer, etc. are illustrated.

[0024] Moreover, other additives of common use can also be blended with the resin constituent of this invention at a polyolefine. As an example of such an additive, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, an antistatic agent, lubricant, a coloring agent, a bulking agent, or other high molecular compounds can be mentioned, and these can be blended within limits from which the operation effect of this invention is not prevented. The following is mentioned as a concrete example of an additive.

Antioxidant : 2, 5-t-butyl hydroquinone, 2, 6-G t-butyl-p-cresol, - thio screw - (6-t-butylphenol), and 4 and 4 '2, 2'-methylene-screw - (4-methyl-6-t-butylphenol), Octadecyl-3-(3', 5 ' - G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate, 4, and 4'-thio screw - (6-t-butylphenol) etc.

[0025] Ultraviolet ray absorbent: The ethylene-2-cyano -3, - diphenyl acrylate, 2-(2'- hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3 ' -t-butyl -5'-methylphenyl)5-chlorobenzo triazole, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, and 3 '2, 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, etc.

[0026] Plasticizer: A dimethyl phthalate, a diethyl phthalate, a dioctyl phthalate, a wax, a liquid paraffin, phosphoric ester, etc.

Antistatic agent: Pentaerythrite monostearate, sorbitan monopalmitate, sulfation polyolefines, a polyethylene oxide, Carbowax, etc.

Lubricant: Ethylene-bis-stearamide, butyl stearate, etc.

[0027] Coloring agent: Carbon black, a phthalocyanine, a Quinacridone, indoline, an azo system pigment, titanium oxide, red ocher, etc.

Bulking agent: Glass fiber, asbestos, a mica, a ballast night, a calcium silicate, an aluminum silicate, a calcium carbonate, etc.

Moreover, many other high molecular compounds can also be blended in the range from which the operation effect of this invention is not prevented. Although the resin constituent of this invention is fabricated on a film and higher efficacy is shown, the melting extruding press machine of not only film fabrication but common knowledge, a compacting machine, a TORASUFA making machine, an injection molding machine, a blow-forming machine, a thermoforming machine, a rotational casting machine, a dip-forming machine, etc. are used, and even if it fabricates to arbitrary mold goods, such as

a sheet, a tube, a bottle, a cup, a tape, a pipe, and a container, the same effect as a film is acquired.

[0028] The resin constituent of this invention can take the arbitrary lamination more than two-layer, when using it as one layer of a multilayer-structure object. As a suitable example of the lamination, about the resin constituent of this invention, if A and EVOH are expressed with B and a binder is expressed with AD, it will become the lamination like a degree in F and a polyolefine.

[0029] Two-layer Three layer of A/F A/F/B, F/B/F, F/AD/B, A/F/A, F/A/F, four layer of F/AD/A F/B/AD/A, A/F/AD/B, A/F/AD / A5 layer F/AD/B/AD/F, A/F/B/AD/A, A/AD/F/AD/A, A/F/B/F/A, six layer of A/B/F/AD/A Seven layer of A/F/AD/B/AD/A A/F/AD/B/AD/F/A. [0030] Moreover, the scrap of a multilayer-structure object can also be substituted for the resin constituent of this invention in such a multilayer-structure object. Moreover, the scrap of other polyolefine Plastic solids can also be mixed and used. The method of enforcing by the so-called co-extrusion molding which carries out simultaneous extrusion molding in the state of the layer which piled up the flow of the resin by which generally used the extruder of the number corresponding to the kind of resin layer as the multilayer fabrication method, and used this extruder, and melting was carried out within this extruder is best. As an option, the multilayer fabrication methods, such as extrusion coating and a dry lamination, are also adopted, and it gets.

JP 08-059911

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The resin constituent which it consists of a polymer which made the polyamide (b) of polymerization degree 80-1000 react to the ethylene-vinyl acetate copolymer saponification object and (B) epoxy-group content polyolefine system resin (a) of the 90% or more of the degrees of saponification of an ethylene content % of 20-65 mols, and vinyl acetate component, and is the weight ratio of (A):(B) =99.8-50:0.2-50.

[Claim 2] The resin constituent which is the weight ratio of (A):(B):(C) =50-99.5:0.1-15:0.4-50 which come to blend a polyolefine (C) with a resin constituent according to claim 1.

[Translation]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59911

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/08	L D M			
63/00	N J N			
// C 0 8 G 59/14	N H B			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-197104	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成6年(1994)8月23日		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	宮田 実 大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	祢宜 太一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) エチレン含有率20～65モル%、酢酸ビニル成分のケン化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および(B) エポキシ基含有ポリオレフィン系樹脂(a)に重合度80～1000のポリアミド(b)を反応させた重合体からなり、(A) : (B) = 99.8～50 : 0.2～50の重量比である樹脂組成物。

【効果】 高湿度下におけるガスバリアー性および耐熱水性、延伸性、柔軟性の優れた樹脂組成物が得られる。また、レトルト容器の素材として使用した場合、レトルト後の白化がない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エチレン含有率20～65モル％、酢酸ビニル成分のケン化度90％以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および(B) エポキシ基含有ポリオレフィン系樹脂(a) に重合度80～1000のポリアミド(b) を反応させた重合体からなり、
(A) : (B) = 99.8～50 : 0.2～50の重量比である樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物にポリオレフィン(C) を配合してなる、(A) : (B) : (C) = 50～99.5 : 0.1～15 : 0.4～50の重量比である樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高湿度下におけるガスバリアー性に優れ、かつ耐熱水性、延伸性および柔軟性が改善された樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は酸素遮断性、機械的強度等の諸性質に優れていることから、フィルム、シート、容器、繊維等の各種用途に多用されている。しかし、該共重合体ケン化物は吸湿性が大きいこと、外界の湿度や温度の変化によって成型物の柔軟性等の物性が大きく変化したり、特に酸素遮断性の湿度依存性が大きく高湿下での酸素遮断性が低下する難点がある。又、成型物の延伸性や柔軟性が不足するため

絞り加工等の延伸を伴う加工において延伸ムラが起ったり、成型物の使用時にピンホール等が発生して包装材料としての用途に制約を受けるのが現状である。かかる対策として、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物フィルム、シートにポリオレフィン等の耐水性樹脂をラミネートして外界からの透湿を防止したり、あるいは該ケン化学物にポリオレフィンを配合して、耐水化や延伸性、柔軟性の改良を行うことが試みられている。

【0003】 しかしながら、前者の方法では、ラミネート操作が必須となる上、かかる加工を行っても、耳端部からの透湿は避け難く、十分な目的が達成されない。また、後者の方法では、ポリオレフィンとエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の相溶性が悪いため、成形時に流動異常が起り、外観不良になる。また、各種添加剤の併用により、その欠点を排除するための工夫がなされているものの本質的な解決とはなっていない。

【0004】 また、ポリオレフィンは安価な上に、機械的特性に優れ、加工が容易であり、優れた透明性、耐水蒸気透過性、安全衛生性にも優れる等の良好な性質を有しているため、食品、化粧品、トイレタリー製品、化学薬品等の包装材料として広く使用されている。しかしながら、酸素ガス、炭酸ガス等の気体透過性が大きいこと、これらのガスが侵入することによって内容物の品質に影響を受けるものについては、使用できないか、また

は極短時間しか使用できないのが実情であった。

【0005】 ポリオレフィンの耐気体透過性を改良するため、例えば、ポリオレフィンに耐気体透過性のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物をブレンドすることが提案されている(特開昭49-38984)。しかしこの方法ではこのブレンド物とポリオレフィンとの接着性を上げるには、ポリオレフィンのブレンド重量比を全重量に対し50重量%以上にしなければならず、この際、ポリオレフィンとの接着性は強固になるが、ブレンド物層内ではポリオレフィンとエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の相溶性が悪いため成形時に流動異常が起り、外観不良になる。

【0006】 また、特開昭53-39380号公報に記載の発明ではポリオレフィン100重量部にポリオレフィンより3倍以上の高いメルトインデックスを有するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物25～60重量部、エチレン含有率70～98モル％、ケン化度20％以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物5～40重量部を使用することを提案している。しかしながら、ブレンド物層を外層に使用した場合、梨地、波模様が生じ外観を著しく損ない実用には供し得ない。

【0007】 さらに、特開平3-72539号公報に記載の発明では、ポリオレフィン:エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物60:40～99.1:0.1の合計100重量部に対して、エチレン含有率68～98モル％、ケン化度20％以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物0.3重量部以上、不飽和カルボン酸またはその誘導体により変性されたポリオレフィン0.5～60重量部を使用することを提案している。しかしながら、このブレンド物の相溶性が改善されているとはいえず、未だ充分とはいえない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の高湿度下における、ガスバリアー性および耐熱水性、延伸性および柔軟性が改善された樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A) (以下EVOHという)あるいは、EVOH(A)とポリオレフィン(C)にエポキシ基含有ポリオレフィン系樹脂に重合度80～1000のポリアミドを反応させた重合体(B)を配合した樹脂組成物を提供することによって達成される。

【0010】 本発明にいうEVOH(A)とはエチレンと酢酸ビニルの共重合体中の酢酸ビニル成分をケン化したものであり、エチレン含有率20～65モル％、酢酸ビニル成分のケン化度90％以上であることが重要である。エチレン含有率の好適範囲は20～60モル%であり、さらに好適には20～50モル%である。またケン化度の好適範囲は99%以上である。またEVOH

(A) のメルトフローインデックス (MI) (190℃、2160g 荷重下での測定: ただし、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g 荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトインデックス (対数) を横軸としてプロットし、190℃に外挿した値) は0.1g/10分以上、好適には0.5g/10分以上であり、また100g/10分以下、好適には50g/10分以下、最適には30g/10分以下である。

【0011】本発明にいうEVOH (A) は5モル%以下の範囲の共重合モノマーで変性されていてもよく、かかる変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルイミダゾール、あるいはその4級化物、N-ビニルピロリドン、N,N-ブトキシメチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等を例示することができる。

【0012】本発明において、重合体 (B) とは、エポキシ基含有ポリオレフィン系樹脂 (a) に重合度80~1000のポリアミド (b) を反応させた重合体であり、特に好適にはグラフト重合体である。該重合体、特にグラフト重合体は、たとえばポリオレフィン系樹脂に、エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体をパーオキサイド、熱、光、イオン化放射線等の開始剤を用いて、グラフト重合させて得られる変性オレフィン系重合体にポリアミドを溶融状態で混合することによって製造される。かかる反応の際にはブラベンダー、バスブレンダー、単軸スクリュウ押出機、ウェーナー及びフライデラー型2軸押出機等が使用される。使用するポリオレフィン系樹脂の重合度としては350~45000、好ましくは500~10000程度のものが選ばれる。ポリオレフィン系樹脂のMI (230℃、荷重2160g、以下同様) としては0.1~50g/10分程度が実用的である。

【0013】エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシメタクリレートのグリシジルエーテル等が挙げられる。変性量は、エポキシ当量にて700~10000、より好適には1000~5000である。ここで、エポキシ当量とはエポキシ基を1g当量含有する樹脂のg数で表される。エポキシ当量が700未満では増粘が激しくゲル化を起こしたり、成形性を損なうなどの欠点を生じ、一方、10000を超える場合は、E

VOHとの相溶性が乏しいためか、組成物の透明性、機械的性質が不良で好ましくない。

【0014】また、ポリオレフィン系樹脂を構成するオレフィン単量体としてはエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられ、さらにオレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン (低密度、中密度、高密度)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体等のエチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴム等が挙げられるが、特に好適には、低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体が用いられる。なお、上記ポリオレフィン系樹脂は、他の不飽和単量体を本発明の目的を損なわない範囲で少量共重合されていても差し支えない。また、本発明においてエポキシ基を導入したオレフィン系重合体のMIは、0.1~50g/10分が好ましく、より好適には0.5~15g/10分である。

【0015】本発明において使用する、ポリアミドは重合度80~1000であることが重要であり、好適には100~600である。また、エポキシ基含有ポリオレフィン系樹脂 (a) とポリアミド (b) の重量比率は、(a):(b)=99.8~50:0.2~50が好ましく、さらに好適には、99.8~60~0.2~40である。

【0016】本発明において使用する、ポリアミドはラクタムの重付加やアミノカルボン酸の重縮合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合等、周知の方法で製造される。上記ポリアミド原料としては具体的に、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンのようなラクタム類、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸のような ω -アミノ酸類、アジピン酸、グルタル酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、ヘキサデセンジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、ジグリコール酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、キシリレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような二塩基酸類、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4 (又は2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミンのようなジアミン類などが挙げられる。又、分子量の調節の目的でラウリルアミン、オレイルアミン等のモノアミンも適宜使用し得る。

【0017】本発明においては、前記したEVOH

(A)と重合体(B)とを配合することにより、高湿度下においてもガスバリアー性に優れ、かつ、耐熱水性、延伸性および柔軟性が改善される。EVOH(A)と重合体(B)の配合割合は(A):(B)=99.8~50:0.2~50、好適には(A):(B)=90~60:5~40である。(A)の量が多すぎると、高湿度下のガスバリアー性、柔軟性等が改善されず、逆に(B)の量が多すぎると、(A)の持つガスバリアー性がそこなわれる。

【0018】本発明においては、前記EVOH(A)および重合体(B)にポリオレフィン(PO)(C)を配合することもできる。ポリオレフィン(C)をEVOH(A)と均一に混合することは通常困難を伴ない、優れた特性を有する成形体を得ることはむづかしいが、本発明にはこのようなポリオレフィン成分(C)をEVOH(A)に配合しても、不都合はなく、しかもポリオレフィン成分(C)のもつ優れた特性(機械的特性、耐熱性、ヒートシール性等)を付与することができる。

【0019】本発明のEVOH(A)、重合体(B)およびポリオレフィン(C)からなる樹脂組成物は、高湿度下でのガスバリアー性、柔軟性に優れ、さらに(A)、(B)および(C)の相溶性も良好であり、また各種機械的強度も優れている。

【0020】本発明の樹脂組成物において(A)、(B)、(C)の配合割合は(A)が50~99.5重量%、好ましくは60~95重量%、(B)が0.1~15重量%、好ましくは0.5~10重量%、(C)が0.4~50重量%、好ましくは4.5~35重量%である。

【0021】ここでポリオレフィン(C)とは、高密度、中密度あるいは低密度のポリエチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、あるいはブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン類を共重合したポリエチレン、アイオノマー樹脂、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト重合したポリプロピレン、あるいはエチレン、ブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン類を共重合したポリプロピレン、ゴム系ポリマーをブレンドした変性ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンなどを含んでいる。本発明にとって特に重要なのはポリプロピレン系樹脂であり、次いでポリエチレン系樹脂である。

【0022】本発明の樹脂組成物を得るためのブレンド方法は、特別に制限はなく、(A)-(B)、または(A)-(B)-(C)をドライブレンドする方法、(B)をポリオレフィン(C)またはEVOH(A)の全部または一部にあらかじめ配合しておく方法、あるいは、各樹脂の粉砕物をドライブレンドする方法、上記組成物をブレンドペレット化する方法などがあげられる。

【0023】本発明の樹脂組成物を得るための各成分の

配合手段としては、リボンブレンダー、高速ミキサーコンニャー、ミキシングロール、押出機、インテイスブミキサー等が例示される。

【0024】また本発明の樹脂組成物には、たとえばポリオレフィンに慣用の他の添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。

酸化防止剤：2,5-tert-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)等。

【0025】紫外線吸収剤：エチレン-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等。

【0026】可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

【0027】着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等。

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、マイカ、バラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム等。

また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることもできる。本発明の樹脂組成物は、フィルムに成形して、著効を示すが、フィルム成形に限らず、周知の溶融押出成形機、圧縮成形機、トラスファ成形機、射出成形機、吹込成形機、熱成形機、回転成形機、ディップ成形機などを使用して、シート、チューブ、ボトル、カップ、テープ、管、容器などの任意の成形品に成形してもフィルムと同様の効果が得られる。

【0028】本発明の樹脂組成物は、多層構造体の1層

として使用するときには2層以上の任意の層構成をとり得る。その層構成の適当な例としては、本発明の樹脂組成物をF、ポリオレフィン(A)、EVOH(B)、接着材をADで表わすと次の如き層構成となる。

【0029】2層 A/F

3層 A/F/B、F/B/F、F/AD/B、A/F/A、F/A/F、F/AD/A

4層 F/B/AD/A、A/F/AD/B、A/F/AD/A

5層 F/AD/B/AD/F、A/F/B/AD/A、A/AD/F/AD/A、A/F/B/F/A、A/B/F/AD/A

6層 A/F/AD/B/AD/A

7層 A/F/AD/B/AD/F/A

【0030】またこのような多層構造体において、本発明の樹脂組成物は、多層構造体のスクラップで代用することもできる。また他のポリオレフィン成形体のスクラップを混合して使用することもできる。多層成形方法としては、一般的にいて樹脂層の種類に対応する数の押出機を使用し、この押出機を使用し、この押出機内で溶融された樹脂の流れを重ねあわせた層状態で同時押出成形するいわゆる共押出成形により実施する方法が最良である。別の方法として、エキストルージョンコーティング、ドライラミネーションなどの多層成形方法も採用されうる。

【0031】また前記のフィルム、多層構造体などの成形物は必要に応じて延伸を施し、その物性を改善することも可能である。本発明においては、組成物を溶融成形して原反となるフィルムなどの成形物は必要に応じて、吸湿或は乾燥等の調湿処理した後延伸に供せられる

延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく出来るだけ高倍率の延伸を行った方が本発明の効果が生かされる。一軸延伸の場合は1.5倍以上、特に2倍以上とすることが好ましい。二軸延伸の場合は面積倍率で1.5倍以上、特に2倍以上、更には4倍以上とすることが好ましい。

【0032】延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などの他、絞成形、真空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方法、逐次二軸延伸方法のいずれの方法も採用できる。延伸温度は40～150℃程度の範囲から選ばれる。かくして延伸が終了した後、次いで熱固定を行う。熱固定は、周知の手段で実施可能であり、上記延伸成形物(フィルムなど)を緊張状態に保ちながら50～160℃、好ましくは80～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

【0033】得られる延伸成形物(フィルムなど)は必要に応じて、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミ

ネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。本発明の組成物から得られるフィルム、シート或は容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材として有用である。

【0034】

【実施例】以下実施例により、本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1～6

10 各種ポリオレフィン(C)、EVOH(A)(エチレン含有率28モル%、酢酸ビニル成分のケン化度99.8%、メルトフローインデックス1.2g/10min)、グラフト重合体(B)を表1に示す。ブレンド比でドライブレンド後、直径が40mm、L/D=24、圧縮比3.8のフルフライト型スクリューを有する押出機で溶融押出し、ペレット(F)を得た。該組成物(F)を押出温度220℃でT-ダイから押出し厚み20μmのフィルムを製膜した。(ただし、延伸性評価用には180μmのフィルムを用いた)

20 【0036】(1)得られたフィルムを20℃×65%RH、100%RHに調湿し、ガスバリアー性を測定(モコン社製10/50型)した所、高湿度下でも良好なガスバリアー性を示した。また、ゲルボフレックスターを用い、ピンホールが発生するまでのサイクル数を測定した。

(2)延伸性は、延伸温度70℃でパンタグラフ式二軸延伸機にかけ、同時二軸延伸(延伸倍率3×3倍)を行った所、クラック、ムラ、偏肉も少なく良好な延伸性を示した。

30 【0037】(3)また該組成物(F)を中間層に用い、フィードブロック型3種5層共押出装置にかけ、シートを作成した。シートの構成は両最外層ポリプロピレン(三菱ノーブレンMA-6)が800μmまた、接着性樹脂層(三菱油化製「モディックP-300F」：無水マレイン酸変性ポリプロピレン)が各50μm、中間層(F)は50μmである。該シートを真空圧空成形機にかけ(延伸速度9×10⁵%/分、絞り比1延伸面積倍率7倍)、150℃で熱成形(SPPF成形)を行なった。得られた成形物は、透明性、外見が良好であり、クラック、偏肉はなかった。

【0038】(4)また、該組成物(F)を中間層に用い、外層：ナイロン6(MI=48g/10分)接着層：無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MI=5.7g/10分)、内層：プロピレン(MI=8g/10分)である4種4層の多層フィルムを装膜し、レトルト適性の評価を実施した。各層の厚み比は、外層/中間層(F)/接着層/外層=20μm/10μm/5μm/20μmである。120℃、30分レトルト後のフィルムの外観は、デラミ、白化もなく良好であった。

50 【0039】比較例1～6

実施例1において、グラフト重合体(C)を用いず、他は実施例1と同様にして、製膜を実施した。ガスバリア性、柔軟性、延伸性および耐熱水性とも実施例1と比較して不良であった。条件および結果を表1に示す。

【0040】比較例7

実施例1においてポリアミドをグラフトしたエポキシ基を有するポリプロピレンの代りにポリアミドをグラフト*

*したポリプロピレンを使用した他は実施例1と同様にして製膜を実施した。柔軟性、延伸性、耐熱水性の点で実施例と比較して不良であった。条件および結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	原 料			混合比 (重量部)				物 性								
	PO(C) (エチレンオキサイド 含有率 %)	EVOH(A)		グラフト重合体(B)		PO(C)	EVOH(A)	グラフト重合体(B)		OTR(cc/m ² ·day·atm) 20℃、65%RH、20℃、100%RH	延伸性	耐ヒツキ性	熱成型性	レトリート後 のフィルム状態		
		PO エポキシ基	GMA	PA	エポキシ基			PA								
実施例 1	PP	28	PP	GMA	200	5	90	4	2200	0.6	0.8	16.3	◎	a	優	白化無
2	"	"	"	"	"	15	80	"	"	"	0.8	16.9	◎	a	"	"
3	"	"	"	"	"	"	70	12	"	1.8	1.5	18.3	◎	a	"	"
4	"	"	"	"	500	5	90	4	"	0.6	1.1	16.8	◎	a	"	"
5 中密度PE	"	"	PE	"	200	"	"	"	"	"	1.0	16.5	◎	a	"	"
6 高密度PE	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.2	17.3	◎	a	"	"
7 無	"	"	PP	GMA	200	0	"	8	"	1.2	0.8	17.1	◎	a	"	"
比較例 1	PP	28	無	無	無	6	94	0	0	0	1.2	33.5	×	c	可	白化
2	"	"	"	"	"	16	84	"	"	"	1.3	38.1	△	b	良	"
3	"	"	"	"	"	18	82	"	"	"	2.0	40.3	△	b	"	"
4	"	"	"	"	"	6	94	"	"	"	1.6	34.3	×	c	可	"
5 中密度PE	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.5	34.0	×	c	"	"
6 高密度PE	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.8	34.8	×	c	"	"
7	PP	28	PP	無	200	5	90	4	無	0.6	0.8	18.3	△	b	良	"

*GMA…グリジメルメタクリレート

*PAはエーチプロラクタム系のポリアミドを示す(数字は混合比を示す)

*延伸性 ……①:延伸ムラ無、△:延伸ムラ僅かに有、×:延伸ムラ有

*耐ヒツキ性…a:3000以上、b:3000~1000、c:1000以下

(フィルムフレックス試験でヒツキが発生するまでのヒツキ量を測定(440度0秒り[3.5インチ]+通電[2.5インチ])

OTR…酸素透過率

11

は実施例1と同様にして製膜を実施した。ガスバリアー性、柔軟性、延伸性および耐熱水性とも実施例1と同様に良好な結果が得られた。条件および結果を表1に示す。

【0043】

12

【発明の効果】高湿度下におけるガスバリアー性および耐熱水性、延伸性、柔軟性の優れた樹脂組成物が得られる。また、レトルト容器の素材として使用した場合、レトルト後の白化がない。